

## 層状KCl飽和水溶液の水蒸発による 結晶粒の点状分布

中 峠 哲 朗\*

Dotted Distribution of Crystal Particles from Layer  
of KCl Aqueous Solution Under Evaporation of Water

Tetsuro NAKATAO  
(Received Aug. 15, 1984)

Previously, dotted distribution of rectangular KCl crystal particles was observed when saturated KCl aqueous solution layer, 0.14-2.4mm thick, is dried over in a Petri dish under natural evaporation of water in a room. The present paper reports a simple model that such a distribution of the particle is explained analytically by diffusion of solute into the particle. Then the spacing between the particles and edge length of the particles are given in terms of the initial mass of solute per unit area, diffusion constant of solute in water, evaporation rate of water and the other physical constants. It is subsidiary noted that a similar relation stands for different crystal types of particle such as dendrite- or amorphous-type, and also for groups of particles.

### 1 序 論

飽和溶液中より結晶が析出される現象は非常に複雑で、得られた結晶の形状、大きさなどはわずかな環境の変化によっても著しく異なる。特に溶媒を蒸発させて結晶をつくる方法は純物質を得るために古くから用いられてきたにも拘らず、単結晶研究の目的にはあまり用いられていない。しかし巨現的には結晶の生成状況にいくつかの系統性がみられ、たとえば樹枝状結晶の生成に関する Papapetrou の研究などはよく知られている。

我々は層状の KCl 飽和水溶液から水を自然に蒸発させて結晶を作った場合の結晶生成状況を報

---

\* 応用物理学科

告した。この実験で得られた結晶は、状況に応じて(i)結晶形では立方体、樹枝状、その他各種のものが得られ、(ii)底面上に点在したり、連続した膜状分布をしたりする。また、(iii)これらの結晶粒はその大きさ、分布の仕方が溶液の厚さとかかなり密接に関連して変化する。これらの状況は多量の溶液中における結晶成長の場合と多くの類似点をもつけれども、二次元的成長に近いために扱いやすい利点がある。しかし、これら多様な状況の差異を説明することは検討されていない。

今回は主として(iii)の状況を解析的に基礎づける巨視的な方法を述べる。

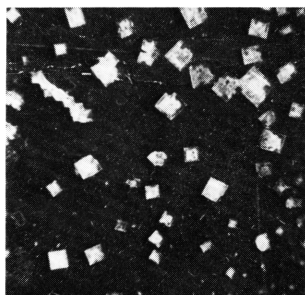
## 2 析出結晶の概略

層状水溶液から得られた各種結晶状況の詳細については前報で報告した。そのうち、今回考察する結晶粒分布の概略を以下に記す。

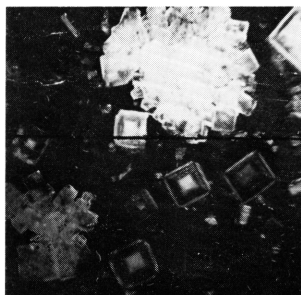
まず、比較的単純な結晶粒状況の例をFig. 1 (a), (b)に示す。これは直径 50 mm のベークライト製ペトリ皿中に少量の KCl 飽和水溶液を分布させたのち、室内で自然乾燥させて得られたもので、実験 A と呼ぶ。この間、室温は10～15℃、相対湿度は40～60%であった。結晶粒の形状、大きさ、分布の様子が中央部付近では写真のように比較的一様であり、かつそれらが溶液の厚さにしたがって変化するので、その点を主として討論する。周辺部ではかなり複雑な結晶状況となるので、扱わない。

観測された結晶粒の形状は2種類に大別され、一つは立方体に近い直方体結晶で、簡単に立方結晶と呼ぶ。他は群をなした立方結晶で、はじめ多くの小さい立方結晶が群生し、それらが結晶成長とともにつながったもので、数個ないし十個程度の集まりのようにみえる。立方結晶及び群をなした立方結晶の両者ともに、個々の粒子は中心付近が白色多孔性の不透明結晶、外周が透明結晶であって、両者の構成比率は結晶粒子の大きさとは直接的な関連がない。結晶粒は全表面で成長し、不透明部が先づ生じたのち、透明部が生ずるけれども、それぞれの面によって透明部の厚さが異なる、すなわち成長速度が異なる。

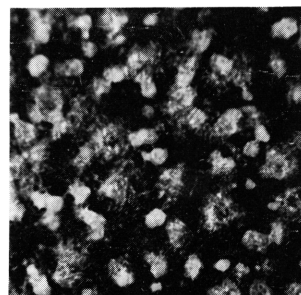
他の例として、直径90 mmのガラス製ペトリ皿の底に黒い木綿布をしいて同様な実験を試み、こ



(a)  $M = 5 \text{ mg/cm}$



(b)  $M = 50 \text{ mg/cm}$



(c)  $M = 30 \text{ mg/cm}$

Fig.1 Examples of the distribution of crystal particles :  
(a) and (b) on the bakelite bottom and (c) on the cotton  
cloth bottom

れを実験Bと呼ぶ。結果の一例をFig. 1 (c)に示す。このときは布の織模様の上に多孔性で白い不定形結晶のみが現われているけれども、液厚とともに粒子の大きさ、その他が変化し、また群結晶を生ずることなどは実験Aと同様である。

両実験A, Bにおいて液厚による結晶粒生成の様子を調べる例として、底面の単位面積当たりの溶質量 $M_0$ に対する孤立結晶粒の間隔 $\lambda$ （実験Aでは立方結晶粒の間隔、Bでは無定形結晶粒の間隔）をFig. 2に示す。ここに粒子間隔 $\lambda$ は面積 $S$ 中に観測された粒子数 $N$ より、 $\lambda = (S/N)^{\frac{1}{2}}$ として計算した。孤立粒子の間隔はいつれの実験でもほぼ $M_0^{\frac{1}{2}}$ に比例して変化する（近似直線は両実験で僅かに異なるが、図にはAでの近似直線を示してある。群結晶については、後に3.4に付帯的に述べる。

今回はこれらの系統性を多少一般的な巨視的結晶成長の観点から討論する。

### 3 拡散による結晶粒成長の簡単な模型

実験Aでの立方結晶粒成長の簡単な模型を考える。

#### 3.1 結晶粒のまわりの溶質移動

肉眼で観察し得るほど大きくなった結晶粒の中心を通る断面での溶液分布はFig. 2 (a)のようである。2に述べた結晶粒中の透明部と不透明部との分布状況から、溶液内の溶質移動は同図(b)の矢印のようであると思われる、矢印の太さは拡散する溶質成分量の大小に対応させてある。

今回は、計算の便宜から、同図(b)により次の近似を用いる。(A<sub>1</sub>)結晶の周囲は結晶表面と平衡した一定濃度 $C_{cry}$ の溶液層 $Q$ で被われている。(A<sub>2</sub>)容器底面は一樣な厚さ $d$ の溶液 $P$ で被われ液厚が小さいので、液内の濃度分布においては、厚さ方向の差異を無視し得る。(A<sub>3</sub>)粒子間隔が

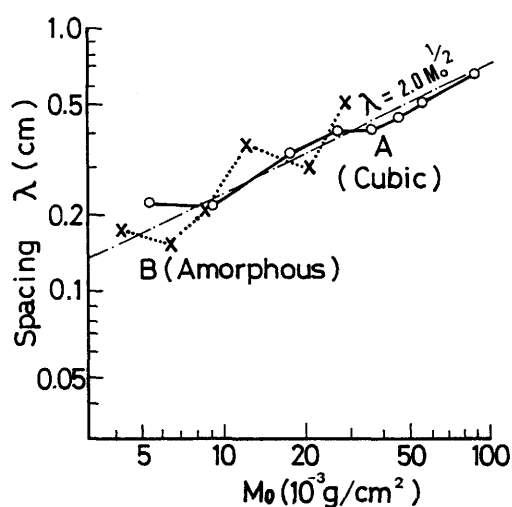


Fig. 2 Growth of particles

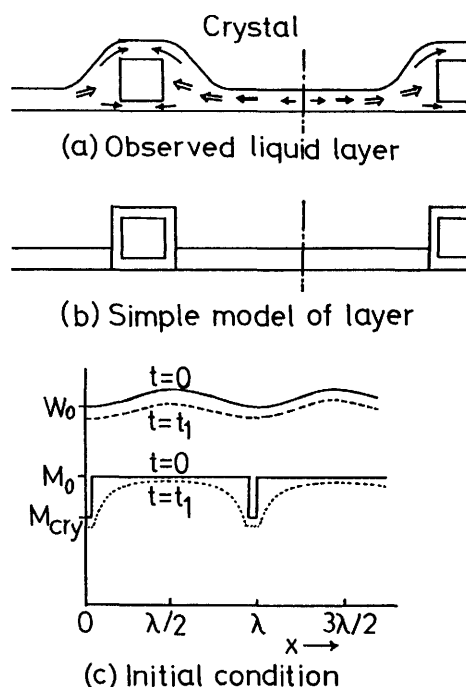


Fig. 3  $M_0$ -dependence of  $\lambda$

粒子の大きさに比して十分大きいとする。したがって、今後溶液層の大きさは無限に大きいとして近似計算を行う。

また溶液層P中の濃度の初期条件を次のように考える。(B<sub>1</sub>)無限に広い溶液層中の濃度分布はA<sub>3</sub>により2次元的に考えることができるが、ここでは簡単に1次元的に扱い、のちに3.3で修正について触れる。(B<sub>2</sub>)溶液の濃度C(重量比で示す)については、結晶のない部分では過飽和がおこり得るが、濃度C<sub>m</sub>に達すると自然的に結晶核を生じ、それ以上の濃度にはならない。(B<sub>3</sub>)結晶核が析出すると、その近傍の溶液濃度は急激に減少してC<sub>cry</sub>となり、結晶核部分で濃度の不連続を生ずる。(B<sub>4</sub>)しかしt>0のとき、液層Pの内部での濃度分布は溶質の拡散係数Dを用いて次式で計算される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

この具体的な計算については、いくつかの問題があり、後に3.5で再び触れるが、簡単な計算の例を次項に示す。

### 3.2 濃度分布の計算

濃度Cを単位面積当たりの溶質量M(x, t)と水の量W(x, t)とで表わすと

$$C(x, t) = M(x, t) / W(x, t) \quad (2)$$

ここで、計算を極単にするためにMとWとのx, t依存性を分離して近似的に扱うこととし、次のように仮定する。(C<sub>2</sub>)水の量Wは蒸発によって特定数τで減少する指定関数で与えられるとする。(C<sub>2</sub>)なお時刻t=0から結晶核の生成がはじまるとし、それに対応してWの場所的分布は一様なものから僅かに異なるとして、C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>全体では次式により近似されよう。

$$W = W_0 \left\{ 1 + \alpha - \alpha \cos(2\pi x / \lambda) \right\} \exp(-t / \tau) \quad (3)$$

(C<sub>3</sub>)Wの時間的、場所的差異は小さいとして近似すると、(1)式を直接計算するかわりに、微分方程式

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} \quad (4)$$

によってM(x, t)を求めたのち、(2), (3)両式よりC(x, t)を計算してよい。

以上、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>の仮定によると、W及びMの初期分布及びその後のある時刻t<sub>1</sub>における分布の例はFig. 3(c)のようになる。

なお、これらの仮定は理論計算を簡単にするための一方法であり、後に3.5で再び触れる。

いま、(4)式を境界条件：

$$\left. \begin{aligned} M(0, t) &= M_0 \exp(-t / \tau) \\ M(x, 0) &= M_0, \quad \left( \frac{\partial M}{\partial x} \right) \Big|_{\lambda/2, t=0} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

の下で解くと、次式が得られる。

$$\begin{aligned}
M = & 2 \pi M_0 \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{(n+\frac{1}{2})(-1)^n \cos\left\{(n+\frac{1}{2})\pi(1-2X/A)\right\}}{(n+\frac{1}{2})^2 \pi^2} \cdot \exp \frac{-(n+\frac{1}{2})^2 \cdot 4t}{\tau_\lambda} \right] \\
& + M_{cry} \cdot \frac{\cos(\frac{A}{2}-X)}{\cos(A/2)} \cdot \exp(-t/\tau) \\
& - 2 \pi M_{cry} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{(n+\frac{1}{2})(-1)^n \cos\left\{(n+\frac{1}{2})\pi(1-2X/A)\right\}}{(n+\frac{1}{2})^2 \pi^2 - A^2} \cdot \exp \frac{-(n+\frac{1}{2})^2 \cdot 4t}{\tau_\lambda} \right] \quad (6)
\end{aligned}$$

ここに

$$\tau_\lambda = \frac{\lambda^2}{\pi^2 D}, \quad A^2 = \frac{\lambda^2}{4 D \tau}, \quad X^2 = \frac{x^2}{4 D \tau} \quad (7)$$

いま簡単のために

$$8t/\tau_\lambda \gg 1, \quad \tau/\tau_\lambda \gg 1 \quad (8)$$

であるとすれば、(6)式は級数の第1項のみを用いて次のように近似される。

$$\begin{aligned}
M = & \frac{4 \beta M_0}{\pi} \cos \left\{ \frac{\pi}{2} \left( 1 - \frac{2X}{A} \right) \right\} \cdot \exp \left( - \frac{t}{\tau_\lambda} \right) \\
& + M_{cry} \cdot \frac{\cos(\frac{A}{2}-X)}{\cos(A/2)} \cdot \exp \left( - \frac{t}{\tau} \right)
\end{aligned}$$

ここに

$$\beta = \frac{1 - \tau_\lambda/\tau - C_{cry}/C_m}{1 - \tau_\lambda/\tau}$$

したがって、濃度  $C$  は次式となる。

$$\begin{aligned}
C = & \frac{4 \beta C_m}{\pi} \cdot \frac{\cos \left\{ \frac{\pi}{2} (1 - 2X/A) \right\}}{1 - \alpha - \alpha \cos(2\pi x/\lambda)} \cdot \exp \left( - \frac{t}{\tau_\lambda} + \frac{t}{\tau} \right) \\
& + C_{cry} \cdot \frac{\cos(A/2-X)}{\{1 + \alpha - \alpha \cos(2\pi x/\lambda)\} \cdot \cos(A/2)} \quad (9)
\end{aligned}$$

### 3.3 結晶粒分布

前項の結果を用いて、結晶粒間隔を求めよう。いま溶液濃度は  $C_m$  以下であり、それを溶液中で最大濃度となる点  $x = \lambda/2$  での次の条件で規定し得る。

$$C|_{\lambda/2} = \frac{4\beta C_m}{\pi(1+2\alpha)} \cdot \exp\left\{-\frac{t}{\tau_\lambda}\left(1-\frac{\tau_\lambda}{\tau}\right)\right\} \\ + \frac{C_{cry}}{(1+2\alpha)\cos(A/2)} < C_m$$

ここで(8)式の条件を用いると、指数関数の項を無視し得るとともに、 $A/2 \ll 1$ が成立するから、 $\cos$ の項を $A$ のべき級数に展開し、 $A$ の二次の項までとって次の近似式を得る。

$$\lambda < \left\{ 8D\tau \left( 1 - \frac{1}{1+2\alpha} \cdot \frac{C_{cry}}{C_m} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

結晶粒間隔は上式を満足する $\lambda$ の最大値で与えられ、 $\alpha = 0$ 、 $C_{cry} = C_m$ であれば $\lambda = 0$ 、すなわち連続結晶となる。

いま、(10)式を書き直して得られるパラメータ $\lambda^2/4DT$ は一般に拡散方程式の解に現れる無次元のパラメーターである。したがって、二次元、あるいは三次元での面倒な計算を省略し、(10)式を拡大解釈しよう。すなわち、Fig. 1の結晶粒間隔 $\lambda$ はある定数 $r$ を用いて、次式で与えられるとしてよい。

$$\lambda = (AD\tau)^{\frac{1}{2}}, \quad A = 8r \left( 1 - \frac{1}{1+2\alpha} \cdot \frac{C_{cry}}{C_m} \right) \quad (11)$$

この結果を今回の実験結果と比較するために書き直す。溶液を室内に放量して自然乾燥したので、次の蒸速度は溶液の厚さの大小に関係しない。すなわち、 $M$ の初期減少速度 $v$ が一定であるとしてよいから、(5)式より $\tau = M_0/v$ を用いて(11)式を書き直すと、次のものが得られる。

$$\lambda = (AD/v)^{\frac{1}{2}} M_0^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

このとき得られる結晶粒の大きさ $L$ は面積 $\lambda^2$ 内の溶質量が立方体になったとして、結晶の密度 $\rho$ を用いて次式で与えられる。

$$L = (\lambda^2 M_0 / \rho)^{\frac{1}{3}} = (AD/\rho v)^{\frac{1}{3}} M_0^{\frac{2}{3}} \quad (13)$$

### 3.4 実験との比較

前項の結果(12)式はFig. 2をよく説明する。またこれらから得られたパラメータの例をTable 1に示す。すなわち、

(i) Fig. 2 (a)を(12)式と比較し、実験A、Bにおける孤立結晶粒の $AD/v$ を求めると、(13)式より粒子分布に対応する立方体粒子の辺長 $L$ の表式が得られる。

(ii) 成長条件が著しく異なるA、B両実験において、 $AD/v$ がほぼ同じ値をとることは、偶然というよりも、何か物理的に意味があるものと思われる、興味がある。

(iii) 孤立結晶粒の立方体換算辺長 $L_m$ を実測した3辺の長さより求めた。 $L_m/L$ は1.0となるべきであるが、Table 1に示す値が得られた。実験Aではやや小さく、一部に群結晶ができるためと思われる。実験Bでは特に小さいが、これは結晶のかかなりの部分が布中に含まれるためである。

すなわち肉眼的にみたとき、実験AとBにおいて、粒子の分布間隔は同程度であるが、孤立結晶粒の大きさはAに比してBでは著しく小さい。

次に、2に記した群結晶について検討しよう。群結晶は数が少なく、その間隔を求め難いのみならず、各種測定値には大きなばらつきがある。ここでは辺長 $G$ をFig. 4に示した。 $G$ の値は、群結晶の実測辺長と、平均的三次元的形状とより、結晶を立方体に換算して求めた辺長である。これによると、群結晶の大きさも、実験Aに比してBでは著しく小さい。またプロットは、ばらつきが大きいかれども、ほぼ $M_0^{2/3}$ に比例して変化すると近似することができて、それより $G/L$ の値が得られる(Table 1)。この値もA、B両実験でほぼ同様な値をもつ。最後に、両実験において、孤立結晶と群結晶との体積を比較すると、1個の群結晶は $(G/L)^3 = 4.1 \sim 4.9$ 個、平均的に4.5個の結晶粒に対応することとなる。

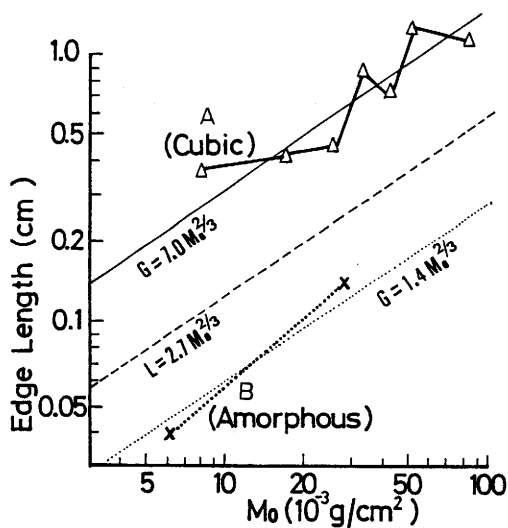
### 3.5 計算モデルについて

今回3.1の仮定によって計算を行ったが、この計算モデルが現実におけると考えている訳ではない。00式のように不等号の表式から01式の等号表式を導いて、実験結果を説明する簡単な計算例と考えている。

一層現実に近いモデルとしては次のモデルを考えることが出来よう。たとえば水の場所的分布はおこらず、むしろ容器の底面での汚れ、その他の原因によって結晶核の出来やすい点があるために、 $C_m$ が場所分布をもつと仮定することである。この場合には、結晶の出来やすさの大小、及びその場所的分布がrandomであって、そのうち実際に結晶核が成長する条件は01式、02式を満足するようなものに限られるという形式の理論を建設する必要がある、今後検討することが望まれる。このモデルを他の分野の問題と比較すれば、たとえば材料破壊の原因として、材料中にある各種の、また大小種々の強度をもつ欠陥の分布のうち、ある定まった面上のもののみが現実の破壊面としてみられるものと対比されよう。しかし、この種の欠陥分布と破壊との関係についても、未だ十分な理論構成が得られていない状況にある。

Table 1 Parameters obtained

Experiment	A	B
A / v	2.1	2.3
Lm / L	0.18	0.35
G / L	1.7	1.6
$(G / L)^3$	4.9	4.1



#### 4 結 語

広い容器に少量の KCl 飽和溶液を一様に分布させたのち、徐々に水を蒸発させて KCl 結晶を析出させるとき、液量、したがって単位底面積当たりの溶質量  $M_0$  に応じていろいろの大きさの結晶粒が観察される現象を解析的に説明する方法を検討し、次の結果を得た。

(i) ベークライト板上及び木綿布上での実験より得られた立方結晶粒，立方形群結晶，不定形結晶粒，不定形群結晶の大きさは  $M_0$  の変化に応じてすべて同様な変化を示す。したがって，これらすべてに共通した形式での結晶成長モデルのあることが想定される。

(ii) KCl 結晶の析出を古典拡散モデルによって近似計算し，粒子間隔が，

$$\lambda = (ADT)^{\frac{1}{2}}$$

で与えられることを示した。ここに  $D$  は溶液中での溶質の拡散係数， $T$  は水蒸発の時定数， $A$  は結晶析出時の溶液状態に関して定義される定数である。種々の厚さの溶液層を一定の水蒸発速度  $v$  で乾燥させた今回の実験では，上式は，

$$\lambda = (AD/v)^{\frac{1}{2}} M_0^{\frac{1}{2}}$$

と書かれ，実験結果をよく説明することが出来た。

この討論はなお初歩の段階にあって，今後温度，湿度などの影響を考慮した場合について検討するとともに，特に群結晶生成のモデルについての手法を見出すことが望まれる。

#### 文 献

- 1) A. Papapetrou : R. Krist. , 92 (1935) 89.
- 2) R. H. Doremus, B. W. Robert and D. Turnbull : Growth and Perfection of Crystals, John Wiley & Sons, 1959.
- 3) 中峠哲朗：福井大工報，19 (1971) 107，18 (1970) 241，20 (1972) 39.